

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2003年5月1日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 03/036675 A1

(51) 国際特許分類: H01J 11/02, C09K 11/08, 11/59

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10990

(22) 国際出願日: 2002年10月23日 (23.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-324745

2001年10月23日 (23.10.2001) JP

特願2001-324746

2001年10月23日 (23.10.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP], 〒571-8501 大阪府門真市
大字門真1006番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 菅木正樹 (OKI,Masaki) [JP/JP]; 〒562-0024 大阪府箕面市葉生新家5-1-2-1 Osaka (JP). 大谷光弘

(OTANI,Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒590-0024 大阪府 堺市向陵中町3-8-3 1 Osaka (JP). 河村浩幸 (KAWAMURA,Hiroaki) [JP/JP]; 〒576-0022 大阪府 交野市幕が尾5-28-9 Osaka (JP). 杉本和彦 (SUGIMOTO,Kazuhiko) [JP/JP]; 〒612-8485 京都府京都市伏見区羽束篠志水町138-8-A-201 Kyoto (JP). 日比野純一 (HIBINO,Junichi) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府 寝屋川市打上919-1-A712 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岩橋文雄, 外 (IWAHASHI,Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

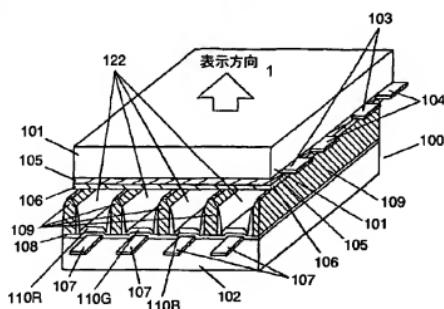
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 國際検査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PLASMA DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイ装置



1...DISPLAY DIRECTION

(57) Abstract: A plasma display device, characterized in that a blue phosphor in the phosphor layer thereof comprises a phosphor having a crystal structure of $\text{McMgSi}_2\text{O}_6\text{-Eu}$ or $\text{Mc}_2\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{-Eu}$, wherein Mc represents one or more of Ca, Sr and Ba, which is prepared by the use of a precursor synthesized by any of an aqueous solution synthesis, a spray synthesis and a hydrothermal synthesis, and the blue phosphor has an average particle diameter of 0.1 to 3.0 μm . The plasma display device exhibits high luminance and is reduced in the deterioration of luminance during the driving of the panel thereof.

WO 03/036675 A1



(57) 要約:

高輝度で、パネル駆動中の輝度劣化の少ないプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層の中の青色蛍光体を、水溶液中合成法や噴霧合成法や水熱合成法や加水分解法のいずれかで合成された前駆体を用いて作製した $M_eMgSi_2O_6:Eu$ または $M_e_3MgSi_2O_8:Eu$ （ただし、 M_e はCa, Sr, Baの内のいずれか一種以上）の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を0.1μm～3.0μmとしたものである。

明細書

プラズマディスプレイ装置

5 技術分野

本発明は、例えばテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関する。

背景技術

10 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」という）を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

PDPは、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDPには3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば赤色を発光する（Y、20 Gd） BO_3 ：Eu²⁺、 Y_2O_3 ：Eu²⁺、緑色を発光する Zn_2SiO_4 ：Mn²⁺、青色を発光するBaMgAl₁₀O₁₇：Eu²⁺あるいはCaMgSi₂O₆：Eu等が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応させて作製されている（例えば、蛍光体ハンドブック P 219, 225 オーム社参照）。この焼成により得られた蛍光体粒子は、焼成によって焼結してしまうため、粉碎してふるいわけ（赤、緑の平均粒径：2 μm～5 μm、青の平均粒径：3 μm～10 μm）を行ってから使用している。

しかしながら、従来の蛍光体、特に青色の蛍光体であるBaMgAl₁₀O₁₇：Euは、蛍光体層形成工程の加熱時や、パネル駆動時に蛍光体輝度の低下が起ると

いう課題がある。また、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 系の結晶構造を有する青色蛍光体は、蛍光体形成工程の加熱時や、パネル駆動時の輝度低下は若干少ないが、従来の固相反応法による合成方法や結晶組成では、輝度が低く、しかもパネル駆動時の輝度劣化も大きいという課題があった。これは、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 結晶構造を有する青色蛍光体の融点が低く焼結がより進みやすく固相反応法で8 μm以下の粒子を作製しようと思えば、必ず粉碎する必要が生じる。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 結晶の固相反応での最適焼成温度は蛍光体としては、1400°C付近であるが、この温度では、粒成長が激しく数10 μmの粒径になる。焼結が進んだ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ を粉碎して、粒径を3 μm以下にすると、結晶中の欠陥が増大し、輝度が大幅に低下するので、実際のパネルでは高輝度で、しかも動作時の輝度劣化の少ないパネルが得られていない。また、パネルの寿命特性の劣化も激しい。

本発明は上記課題に鑑み、青色蛍光体の輝度向上を図るとともに、輝度劣化を少なくすることを目的とする。

15

発明の開示

この目的を達成するために本発明は、プラズマディスプレイ装置において、蛍光体層の中の青色蛍光体を、水溶液中合成法や噴霧合成法や水熱合成法や加水分解法のいずれかで合成された前駆体を用いて作製した $\text{MeMgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ または $\text{Me}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ (ただし、MeはCa, Sr, Baの内のいずれか一種以上)の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を0.1 μm~3.0 μmとしたものである。

図面の簡単な説明

25 図1は本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイパネルの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図である。

図2は本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイパネルの画像表示領域の構造を示す斜視図である。

図3は本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置のブロック図で

ある。

図4は本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイパネルの画像表示領域の構造を示す断面図である。

図5は本発明において蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るプラズマディスプレイ装置の一実施の形態について図面を参照しながら説明する。

図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2は、PDPの画像表示領域を一部を断面で示す斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため、一部省略して図示している。

図1において、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107群（M本目を示す場合はその数字を付す）と、気密シール層121などからなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを形成しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。123は画像表示領域である。

このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の一主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105及びMgO保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の一主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109及びR、G、Bの蛍光体層110が配設された背面パネルとを対向配置し、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、このPDPに駆動回路を接続することによりプラズマディスプレイ装置を構成している。

このプラズマディスプレイ装置では、図3に示すように、PDP100に、駆

動回路 150 を構成する表示ドライバ回路 153、表示スキャンドライバ回路 154、アドレスドライバ回路 155 を接続し、コントローラ 152 の制御に従い、点灯させようとするセルに対して表示スキャン電極 104 とアドレス電極 107 に電圧を印加することにより、その間でアドレス放電を行った後に、表示電極 153、表示スキャン電極 104 間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、PDP の当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述した PDP について、その製造方法を図 1 および図 2 を参照しながら説明する。

前面パネルは、前面ガラス基板 101 上に、まず各 N 本の表示電極 103 および表示スキャン電極 104（図 2 においては各 2 本のみ表示している。）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層 105 で被覆し、さらに誘電体ガラス層 105 の表面に MgO 保護層 106 を形成することによって作製される。

表示電極 103 および表示スキャン電極 104 は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

誘電体ガラス層 105 は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度で所定時間、例えば 560°C で 20 分焼成することによって、所定の層の厚み（約 20 μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば PbO (70 wt %)、B₂O₃ (15 wt %)、SiO₂ (10 wt %)、および Al₂O₃ (5 wt %) と有機バインダ（α-ターピネオールに 10 % のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは、樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤、例えば、グリセルトリオレートを混入させてもよい。

MgO 保護層 106 は、酸化マグネシウム (MgO) から成るものであり、例

えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約0.5 μm）となるように形成される。

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が配列された状態で形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して誘電体ガラス層108を形成し、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

10 図4は、PDP100の一部断面図である。図4に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値32インチ～50インチのHD-TVに合わせて130μm～240μm程度に規定される。

そして、隔壁109の間の溝には、水熱合成法により得られた赤色（R）、緑色（G）水熱合成法、噴霧合成法、加水分解法により得られた青色（B）の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400～590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110が形成される。この蛍光体層110のアドレス電極107上における積層方向の厚みは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8～25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するためには、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収することが必要で、蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましく、それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると、放電空間122の大きさを十分に確保できなくなるからである。また、水熱合成法、噴霧合成法、加水分解法、等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状に近いものであれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、

さらに発光効率が高まる。この蛍光体層110の合成方法及び蛍光体層に用いる蛍光体粒子については後述する。

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように対向配置して重ね合わせるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば450℃程度で10～20分間焼成して気密シール層121を形成することにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空、例えば、 1.1×10^{-4} Paに排気した後、放電ガス、例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガスを所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

図5は、蛍光体層110を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230aおよびノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるようになっている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため30μm以上、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のため隔壁109間の間隔W（約130μm～200μm）以下にすることが望ましく、通常30μm～130μmに設定される。

ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500～30000CPの範囲に保たれている。

なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、

例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500～3000センチポアズ(CP)となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤(0.1～5wt%)等を添加してもよい。

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}B_2O_3 : Eu_x$ 、または $Y_{1-x}O_3 : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好みしい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

緑色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x$ 、または $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、 $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Ba元素およびZn元素に対するMn元素の置換量Xは、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となることが好みしい。

青色蛍光体としては、 $Me_{1-x}MgSiO_4 : Eu_x$ または $Me_{3(1-x)}MgSiO_4 : Eu_x$ (Meは、Ca, Sr, Baの内のいずれか一種以上)で表される化合物が用いられる。これらの蛍光体は、その母体材料を構成するMe(Ca, Sr, Ba)元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Me元素に対するEu元素の置換量Xは、上記と同様の理由により、青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.2$ の範囲となることが好みしい。

これらの各色蛍光体には、水溶液中合成法、水熱合成法、噴霧合成法、加水分解法により得られた前駆体を用いて作製した蛍光体(粉碎工程を経ていない)が用いられる。この蛍光体の合成方法については後述する。

蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの0.1～10wt%を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒の水を用いることもできる。

本実施の形態においては、蛍光体粒子に水溶液中で蛍光体の前駆体を合成し、これを用いて水熱合成法、噴霧合成法、加水分解法により製造されたものが用いられ、例えば、以下のように製造される。なお、前記合成法は球状に近い蛍光体粒子が得られる合成方法および結晶育成方法である。

10 ①青色蛍光体

$\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_6 : \text{Eu}_x$ について説明する。

まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、酸化ケイ素 SiO_2 （コロイダルシリカ）、硝酸ユーロピウム $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ をモル比が $1 - X : 1 : 2 : X$ ($0.03 \leq X \leq 0.15$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

次に、水和混合液にアルカリ（塩基性）性溶液（例えば、水酸化カリウム）を加えて球状の水和物（前駆体）を作り、これを金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定温度（100～300°C）、所定圧力（0.2 MPa～10 MPa）の下で青色の場合還元剤として、アルミニウムやグラファイト粉末を入れて水熱合成（12～20時間）を行い、球状前駆体を作製する。

ここで、前記水和混合液を、オートクレーブを使用せずに直接加圧ノズルから超音波を印加しながら1000°C～1500°Cに加熱された炉に噴霧させて球状の前駆体を作製する噴霧合成法を用いてもよい。

次に、これらの前駆体粉体を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%

含む雰囲気)で、所定温度で所定時間、例えば、800°C～1400°Cで2時間焼成し、次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $\text{Ca}_{1-x}\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}_x$ を得ることができる。

水熱合成や噴霧合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が略球状と5なり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて、平均粒径が0.

0.5 μm～3.0 μm程度と小さいものが形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比(短軸径/長軸径)が、例えば、0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

10 次に、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{1-x}\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}_x$ について説明する。

この蛍光体は、上述した $\text{Ca}_{1-x}\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}_x$ と原料がCaの一部をSrで置き換えた(Sr/Caの比0.1～1/0～1)のみである。以下、その使用する原料について説明する。

原料として、硝酸ストロンチウムSr (NO_3)₂、硝酸マグネシウムMg (NO_3)₂、酸化ケイ素 SiO_2 (コロイダルシリカ)、硝酸ユーロピウムEu (NO_3)₃をモル比が $1-X:1:2:X$ ($0.03 \leq X \leq 0.20$)となるように水と共に混合し、次にこれと塩基性(アルカリ性)溶液を容器に入れて、超音波を容器に印加しながら O_2 あるいは O_3 をバーリングさせながら混合し、球状の水和物(前駆体水和物)を作製し、次にこの水和物を空気中で800°C～1450°Cで焼成20した後、還元雰囲気中で1000°C～1400°Cで焼成する水溶液中合成法で作製し、次にこれを分級して青色蛍光体とする。

次に、 $(\text{Ca}, \text{Ba})_{1-x}\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}_x$ のその他の製造方法について説明する。

原料として、カルシウムのアルコキシドCa ($\text{O} \cdot \text{R}$)_n、バリウムのアルコキシドBa ($\text{O} \cdot \text{R}$)_n、[(Ca/Baの比) 0～1/0.1～1]、珪素のアルコキシドSi ($\text{O} \cdot \text{R}$)_n、ユーロピウムのアルコキシドEu ($\text{O} \cdot \text{R}$)_n、(ただしRはアルキル基)をモル比が $1-X:1:2:X$ ($0.03 \leq X \leq 0.2$)となるように混合し、水またはアルコールを添加して加水分解させた球状前駆体を、1000°C～1400°Cで焼成し、次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を5%、

窒素を95%の雰囲気で所定温度（1000℃～1400℃で2時間）で焼成した後、空気分級機によって分級する加水分解法によっても青色蛍光体を得ることができる。

次に、 $Ba_{3(1-x)}MgSi_2O_8 : Eu_x$ について説明する。

- 5 まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、酸化ケイ素 SiO_2 （コロイダルシリカ）、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $3(1-X) : 1 : 2 : X$ ($0.003 \leq X \leq 0.20$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これ
10 らに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

- 次に水和混合液にアルカリ（塩基性）性溶液（例えば、水酸化カリウム）を加えて球状の水和物（前駆体）を作りこれを、金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら
15 加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定温度（100～300℃）、所定圧力（0.2 MPa～10 MPa）の下で青色の場合還元剤として、アルミニウムやグラファイト粉末を入れて水熱合成（12～20時間）を行い球状前駆体を作製する。

- ここで、前記水和混合液を、オートクレーブを使用せずに直接加圧ノズルから
20 超音波を印加しながら1000℃～1500℃に加熱された炉に噴霧させて球状の前駆体を作製する噴霧合成法を用いてよい。

- 次に、これらの前駆体粉体を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気）で、所定温度で所定時間、例えば、800℃～1400℃で2時間焼成し、次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $Ba_{3(1-x)}MgSi_2O_8 : Eu_x$ を得ることができる。

水熱合成や噴霧合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が略球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて、平均粒径が $0.05 \mu m \sim 3.0 \mu m$ 程度と小さいものが形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径／長軸径）が、例えば、0.9以上

1. 0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

次に、(Ba, Sr)_{3(1-x)}MgSi₂O₈: Eu_xについて説明する。

この蛍光体は、上述したBa_{3(1-x)}MgSi₂O₈: Eu_xと原料がBaの一部をSrで置き換えた(Ba/Srの比0.1~1/0~1)のみである。以下、その使用する原料について説明する。

原料として、硝酸ストロンチウムSr(NO₃)₂、硝酸バリュウムBa(NO₃)₂、硝酸マグネシウムMg(NO₃)₂、酸化ケイ素SiO₂(コロイダルシリカ)、硝酸ユーロピウムEu(NO₃)₂をモル比が3(1-X):1:2:X(0.0010≤X≤0.20)となるように水と共に混合し、次にこれを塩基性(アルカリ性)溶液を容器に入れて、超音波を容器に印加しながらO₂あるいはO₃をパブリングさせながら混合し、球状の水和物(前駆体水和物)を作製し、次にこの水和物を空气中で800℃~1450℃で焼成した後、還元雰囲気中で1000℃~1400℃で焼成する水溶液中合成法で作製し、次にこれを分級して青色蛍光体とする。

次に、(Ca, Ba)_{3(1-x)}MgSi₂O₈: Eu_xのその他の製造方法について説明する。

原料として、カルシウムのアルコキシドCa(O·R)₄、バリウムのアルコキシドBa(O·R)₄、[(Ca/Baの比)0~1/0.1~1]、珪素のアルコキシドSi(O·R)₄、ユーロピウムのアルコキシドEu(O·R)₄、(ただしRはアルキル基)をモル比が3(1-X):1:2:X(0.003≤X≤0.2)となるように混合し、水またはアルコールを添加して加水分解させた球状前駆体を、1000℃~1400℃で焼成し、次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を5%, 窒素を95%の雰囲気で所定温度(1000℃~1400℃で2時間)で焼成した後、空気分級機によって分級する加水分解法によっても青色蛍光体を得ることができる。

②緑色蛍光体

Zn_{2(1-x)}SiO₄: Mn_xについて説明する。

まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸亜鉛Zn(NO₃)₂、コロイダ

ルシリカ SiO_2 、硝酸マンガン $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ をモル比で $2 - X : 1 : X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) となるように混合し、イオン交換水に溶解して混合液を作製する。次に、水和工程において、この混合液に対して塩基性水溶液（例えばアンモニア水溶液）を添加し、水和物を作製する。

- 5 その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用い、高圧容器中で所定温度で所定圧力、例えば、温度 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ の条件下で所定時間、例えば、 $2 \sim 10$ 時間水熱合成を行う。そして、水熱合成が行われた粒子を乾燥することにより、所望の $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4 : \text{Mn}_x$ が得られる。この水熱合成工程により得られる蛍光体粒子は、粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度となり、その形状が球状となる。次にこの粉体を空気中で $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ でアニールして、緑色の蛍光体粉末とする。

次に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{19} : \text{Mn}_x$ について説明する。

- まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸マンガン $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ がモル比で $1 - X : 12 : X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

- 次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高圧容器中で所定温度で所定圧力、例えば温度 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ の条件下で所定時間、例えば、 $2 \sim 20$ 時間水熱合成を行う。

- その後、乾燥することにより、所望の $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{19} : \text{Mn}_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度となり、その形状が球状となる。次にこの粉体を空気中で $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ でアニール後分級して、緑色の蛍光体とする。

③赤色蛍光体

$(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3 : \text{Eu}_x$ について説明する。

混合液作製工程において、原料である、水酸化イットリウム $Y_2(OH)_6$ と水酸化ガドリミウム $Gd_2(OH)_6$ とホウ酸 H_3BO_3 と水酸化ユーロピウム $Eu_2(OH)_6$ を混合し、モル比が $1-X : 2 : X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) (Y と Gd の比は6.5対3.5) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。次

- 5 に、水和工程において、この混合液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。

その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度で所定時間、例えば、温度 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $0.$

- 10 $2\text{ MPa} \sim 10\text{ MPa}$ の条件下で所定時間、例えば $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度となり、その形状が球状となる。次にこれを空气中で $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理後、分級して赤色蛍光体を得る。

次に、 $Y_{2-x}O_3 : Eu_x$ について説明する。

- 15 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_6$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-X : X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。

- 20 その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $0.2\text{ MPa} \sim 10\text{ MPa}$ の条件下で $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $Y_{2-x}O_3 : Eu_x$ が得られる。

- 25 次に、この蛍光体を空气中で $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ で2時間アニール後分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

上記各蛍光体粒子は、いずれも水溶液中で合成した球状前駆体を用いて、水熱

合成法、噴霧合成法、加水分解法によって生成するため、上述のように、形状が球状かつ粒径の小さな粒子（平均粒径が0.1 μm～2.0 μm程度）に形成される。したがって、これらの合成法により得られる蛍光体粒子表面には、酸素欠陥が形成されることもなく、蛍光体の輝度及び輝度劣化は著しく改善する。また、
5 蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百nm程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が2.0 μm以下になれば発光に寄与する粒子の表面積が増加するので、蛍光体層を形成したときにその輝度は高い状態に保たれる。

さらに、特にこれらの合成により生成された蛍光体粒子は、球状で結晶成長していくため、酸素欠陥などの欠陥が少なくなる。そのため、酸素欠陥に吸収される紫外線は減少するとともに、発光中心の励起は起こり易くなる。また、蛍光体の形状が球状であるため、高温で焼成しても粒子同士がくっつきにくくなる。したがって、蛍光体粒子は簡単に粉碎でき欠陥がほとんど入らなく、輝度が高くなるとともに、酸素欠陥から派生する輝度劣化においても抑制される。また、本発明の蛍光体は粒子径もサブミクロンオーダーまでのものが生成されるので、蛍光体を塗布したときにおける塗布ムラも少なくなり、蛍光体層における蛍光体の充填度も向上するため、PDPの輝度も従来に比べ高くなる。
10
15

なお、上述したPDPのR、Gの蛍光体層には、全ての蛍光体層に水熱合成を行った蛍光体粒子を使用したが、水溶液中合成法、噴霧合成法でも作製しても水熱合成方法とほぼ同等のR、Gの蛍光体層を作製することが可能である。
20

R、G、B 3色のうち、特に従来 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ 構造の青色蛍光体は、他の蛍光体と比べて輝度が低く、放電による輝度劣化も大きかったので、3色同時に発光した場合の白色の色温度は低下する傾向にあった。そのため、PDPにおいては、回路的に青色以外の蛍光体（赤、緑）のセルの輝度を下げることにより白表示の色温度を改善していたが、本発明により製造された $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ または $\text{Me}_2\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ (Me は $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ の内のいずれか一種以上) の結晶構造を有する青色蛍光体を使用すれば、青色セルの輝度が高まり、他の色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となり、全ての色のセルの輝度を
25

フルに使用することができるので、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、PDPの輝度を上げることができる。また、本発明に係る青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体部を水溶液中合成法、水熱合成法あるいは噴霧合成法により得られた青色蛍光体からなる蛍光体部に置換すればよい。このように本発明による蛍光体を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度及び輝度劣化に優れたものが得られる。

(評価実験 1)

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施10の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行い、その実験結果を検討する。

作製したプラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち（リップピッチ150 μmのHD-TV仕様）誘電体ガラス層の厚みは20 μm、MgO保護層の厚みは0.5 μm、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08 mmとなるようにPDPを作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオ15ンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、所定の放電ガス圧、例えば73 kPaの放電ガス圧で封入している。

サンプル1～9のPDPに用いる各蛍光体粒子には、すべて水溶液中で調整した球状の前駆体を用いて、水溶液中合成法、水熱合成方法、噴霧合成法、加水分20解法で作製した球状の前駆体を用いてそれぞれの蛍光体を作製した。それぞれの合成条件を表1に示す。

【表1】

試料番号	青色蛍光体 [Me _{1-x} MgSi ₁ O ₄ :Eu _x]				赤色蛍光体 [(Y,Gd) _{1-x} BO ₃ :Eu _x]		緑色蛍光体 [(Zn _{1-x} Mn _y) ₂ SiO ₄]	
	Euの量 X	製造方法	Meの 材料	Ca/Sr/Ba の比	Euの量 X	製造方法	Euの量 X	製造方法
1	0.03	水熱合成法	Ca	1.0	0.1	水熱合成法	0.01	水熱合成法
2	0.05	加水分解法	Ca/Sr	1/0.1	0.2	"	0.02	"
3	0.1	噴霧法	Ca/Ba	1/0.1	0.3	"	0.05	"
4	0.2	水溶液中合成法	Ca/Ba	1/0.5	0.15	"	0.1	"
	青色蛍光体 [Me _{1-x} MgSi ₁ O ₄ :Eu _x]				赤色蛍光体 [(Y _{1-x} Gd _x BO ₃ :Eu _x]		緑色蛍光体 [(Ba _{1-x} Al ₁₀ O ₁₉ :Mn _y)]	
5	0.03	水溶液中合成法	Ca/Ba	1/0.5	0.01	水熱合成法	0.01	水熱合成法
6	0.1	水熱合成法	Ca/Sr/Ba	1/1/1	0.1	"	0.02	"
7	0.1	噴霧法	Sr	1.0	0.15	"	0.05	"
8	0.2	加水分解法	Ba	1.0	0.2	"	0.1	"
9	"	"	Sr/Ca	1/0.5	"	"	"	"
10*	0.1	固相反応法	Ca	1.0	0.15	"	0.01	"
11*	BaMgAl ₁₀ O ₁₉ :Eu _{0.1}	固相反応Eu _{0.1}	なし	なし	"	"	"	"

* 試料番号10, 11は比較例

サンプル1～4は、赤色蛍光体に $(Y, Gd)_{1-x}BO_3: Eu_x$ 、緑色蛍光体に $(Zn_{1-x}Mn_y)_2SiO_4$ 、青色蛍光体に $[Me_{1-x}MgSi_1O_4: Eu_x] (Me \text{は、} Ca, Sr, Ba \text{の組み合わせ})$ を用いた組み合わせのものであり、蛍光体の製造方法および発光中心となるEu、Mnの置換比率、すなわちY、Me元素に対するEuの置換比率、およびZn元素に対するMnの置換比率及びMeの組み合わせを表1のように変化させたものである。

サンプル5～9は、赤色蛍光体に $(Y_{1-x}O_3: Eu_x)$ 、緑色蛍光体に $(Ba_{1-x}Al_{10}O_{19}: Mn_y)$ 、青色蛍光体に $[Me_{1-x}MgSi_2O_6: Eu_x] (Me \text{は、} Ca, Sr, Ba \text{の組み合わせ})$ を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、水熱合成方法、噴霧合成方法、加水分解方法でそれぞれの蛍光体を作製した。また、発光中心の置換比率及びMeの組み合わせを表1のように変化させたものである。また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表1に示す各蛍光体粒子を使用して上述した例で示すような混合比で蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して

作製した。

さらに、サンプル10、11は比較例で、赤色蛍光体に $(Y, Gd)_{1-x}Ba_3Eu_x$ 、緑色蛍光体に $(Zn_2SiO_4 : Mn_x)$ をそれぞれ水熱合成法で作製し、青色蛍光体は $CaMgSi_2O_6 : Eu$ （サンプル10）と $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 5（サンプル11）を固相反応法で作製したものを用いた組み合わせのものであり、上記サンプル1～9と同様の条件で蛍光体層を作製したものである。

そのときの蛍光体インキの粘度（25°C）について測定した結果、いずれも粘度が1500～30000CPの範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。また、10各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、表1に示すような組成、製造方法が各サンプルに使用されている。

次に、比較サンプル10、11の青色蛍光粒子には、従来から行われている焼結工程を用い、固相反応を行った蛍光体粒子をポールミルで粉碎した後、ふるいわけにより得られるものを用いた。赤色蛍光体には、サンプル9と同じ水熱合成方法で作製した粒径2.0μmの球状の $Y_2O_3 : Eu$ （表3参照）を使用し、膜厚は20μmとした。緑色蛍光体には、同じくサンプル9と同じ水熱合成方法で作製した粒径2.2μmの不定形の $Ba_{1-x}Al_{10}O_{17} : Mn_x$ を使用し、膜厚は20μmとした。青色蛍光体には、従来例の焼結法で作製した $CaMgSi_2O_6 : Eu$ を H_2-N_2 ガス中において1400°C、5時間焼成した後、粉碎しふるいわけによって、得られる粒子径はそれぞれ4.0μmとした。

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表1に示す各蛍光体粒子を使用して、蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

このように作製されたサンプル1～9および比較サンプル10、11について、PDPを作製する工程において、背面パネル工程での蛍光体焼成（条件は520°C、25空気中）での各蛍光体の輝度劣化率、パネル封着工程（温度450°Cで加熱）での蛍光体の輝度劣化率、パネルの加速寿命時の輝度劣化率、アドレス放電時のアドレスミスの有無及び青色全面点燈時の輝度等を計測した。

PDPの輝度の測定については、パネルに電圧150V、周波数30kHzの放電維持パルスを印加した状態で行った。

輝度劣化変化率の測定は、PDPに電圧200V、周波数100kHzの放電維持パルスを100時間連続して印加する場合に、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率（＜[印加後の輝度-印加前の輝度]／印加前の輝度>×100）を求めた。

- 5 また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1箇所でもあれば、ありとしている。パネルの輝度分布については、白表示時の輝度を輝度計で測定して、その全面の分布を示した。
- これらの輝度および輝度劣化変化率についての結果を表2に示す。なお、実験においては、各色蛍光体層に均等に放電を行っており、白表示したときの色温度
- 10 を調整するために赤、緑色のセルの輝度を抑えるという制御は行っていない。

【表2】

試料番号	背面パネル工程 蛍光体焼成520℃による 輝度劣化率(%)			パネル張り合わせ工程 封着時(450℃)における 蛍光体の輝度劣化率(%)			200V,100kHzの放電維持 パルス100時間印加後の パルスの輝度劣化率(%)			アドレス 放電時 のアドレ スミスの 有無		青色全面 点燈時の 輝度 Cd/cm ²
	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	なし	あり	
1	-2.8	-1.6	-4.5	-5.0	-2.4	-12.8	-0.9	-5.0	-14.0	なし	81	
2	-1.2	-1.4	-4.2	-1.3	-2.1	-13.1	-0.6	-4.4	-14.8	なし	84.6	
3	-1.2	-1.8	-4.5	-1.4	-2.2	-13.0	-0.7	-4.3	-14.2	なし	87	
4	-0.5	-1.3	-4.6	-1.3	-2.4	-12.8	-0.5	-4.2	-14.3	なし	88.1	
5	-0.4	-1.5	-4.9	-0.4	-2.1	-13.1	-0.3	-4.3	-14.8	なし	88.8	
6	-0.2	-1.2	-4.4	-0.3	-2.3	-12.8	-0.2	-4.1	-14.9	なし	91.5	
7	-1.4	-1.4	-4.8	-1.1	-2.4	-12.6	-0.5	-4.3	-14.6	なし	91	
8	-1.3	-1.3	-4.4	-1.5	-2.6	-12.9	-0.5	-4.8	-15.1	なし	88.7	
9	-0.4	-1.5	-4.1	-1.2	-2.4	-12.9	-0.7	-4.4	-15.6	なし	92.5	
10*	-4.6	-1.3	-4.2	-14.5	-2.3	-13.0	-11.0	-4.2	-14.4	あり	61	
11*	-5.6	-1.5	-4.1	-21.8	-2.4	-13.2	-34.6	-4.1	-15.6	あり	46	

* 試料番号10, 11は比較例

- 表2に示すように、比較サンプル10, 11においては、従来の青色の蛍光体焼成時(520℃)の、輝度劣化変化率がそれぞれ-4.6、-5.6%、パネル封着工程(450℃)の輝度の劣化率がそれぞれ-14.5、-21.8%で、
- 15 ル封着工程(450℃)の輝度の劣化率がそれぞれ-14.4、-21.8%で、

放電維持パルス 100 時間印加後の輝度変化がそれぞれ -11.0 m - 34.6 % で、アドレス放電ミスあり、パネルの青色輝度がそれぞれ 61, 46 cd/cm² の値を示した。

- 一方、青色蛍光体に $M_{e_{1-x}}MgSi_xO_6 : Eu_x$ 構造の蛍光体を使用したサンプル 1~9 については、青色全面点燈の輝度が軒並み 80 cd/cm² を超える値を示した。また、蛍光体焼成時 (520°C) の輝度劣化変化率は、-0.2~-2.8 %、パネル封着工程時 (450°C) の輝度変化率は -0.3~-5.0 % で、放電維持パルス 100 時間印加後の輝度変化率が、-0.2~-0.9 % で、アドレスミスもなかった。
- すなわち、本発明品は、比較サンプル 10, 11 に比べ、パネル輝度、各種工程の輝度劣化及びアドレス放電ミスについても優れた特性を示す。
- これは、本発明による青色蛍光体粒子が、水溶液中合成法、水熱合成法、噴霧合成法、加水分解法を用いた $M_{e_{1-x}}MgSi_xO_6 : Eu_x$ (ただし Me は、Ca, Sr, Ba の内のいずれか一種以上) の結晶構造を有する蛍光体であることにより、比較的小さな (0.1 μm ~ 3.0 μm) 略球状の蛍光体粒子が合成されるので、粒子の粉碎が不要となり酸素欠陥の発生が抑制されるうえ、蛍光体層における蛍光体粒子の充填度が向上し、発光に寄与する蛍光体粒子の表面が増加したためと考えられる。特に、Ca 単独よりもその一部または全部を Ca, Ba で置換したパネルの方が輝度や各種特性が向上する。
- つまり、この青色蛍光体粒子において酸素欠陥発生が抑制されることにより、酸素欠陥を起点とした結晶性の低下が進行しにくくなり、特に青色の色温度の劣化及び輝度劣化が抑制されるとともに、酸素欠陥に吸収される紫外線量が少なくなることから、発光中心の励起が行われやすくなるために従来に比べて輝度が向上すると考えられる。
- (評価実験 2)
- 上記評価実験 1においては、本発明に係る蛍光体を PDP に用いたが、同じく紫外線により励起されることにより発光する蛍光灯に本発明に係る蛍光体を用いた蛍光灯サンプルを作製した。

公知の蛍光灯において、ガラス管内壁に形成される蛍光体層として、上記表 1

に示すサンプル4の条件下で作製した各色の蛍光体を混合したものを塗布することによって得られる蛍光体層を用い、蛍光灯サンプル12を作製した。比較例として、従来の固相反応で反応するサンプル11（表1）の条件下で作製した各色蛍光体を混合したものを塗布した比較蛍光灯サンプル13も同様に作製した。

- 5 この評価実験2の蛍光灯サンプル12、および比較蛍光灯サンプル13に対して、100V、60Hzのパルス電圧を5000時間印加する前後における輝度を測定し、その輝度から輝度変化率（<〔印加後の輝度－印加前の輝度〕／印加前の輝度>×100）を算出した。その結果を表3に示す。

〔表3〕

試料番号	蛍光体	輝度(cd/m ²)	100V,60Hz, 5000時間後の輝度劣化
12	試料番号7の蛍光体	6880	-0.3%
13*	試料番号11の蛍光体	6600	-14.6%

* 試料番号13は比較例

10

この表3の結果から、水溶液中で球状の前駆体を作製し、次にこれを用いて噴霧合成法、水熱合成法、加水分解法等で作製した $M_{e_{1-x}}MgSi_xO_8 : Eu_x$ 構造を有する青色蛍光体粒子を使用した蛍光灯サンプル12は、蛍光灯サンプル13と比較すると、輝度が約4%向上し、輝度変化率においては大幅に優れているこ

15 とがわかる。

（評価実験3）

次に、 $M_{e_{3(1-y)}}MgSi_xO_8 : Eu_x$ 構造の蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記評価実験1と同様に、サンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った実験結果を表4に示す。

20

【表4】

試料番号	青色蛍光体 [Me _{1-x} MgSiO ₃ :Eu _x]				赤色蛍光体 [(Y,Gd) _{1-x} BO ₃ :Eu _x]		緑色蛍光体 [(Zn _{1-x} Mn _x) ₂ SiO ₄]	
	Euの量 X	前駆体製造方法	Meの 材料	Ca/Sr/Ba の比	Euの量 X	製造方法	Euの量 X	製造方法
1	0.03	水熱合成法	Ba	1.0	0.1	水熱合成法	0.01	水熱合成法
2	0.05	加水分解法	Ba/Sr	1/0.1	0.2	〃	0.02	〃
3	0.1	噴霧法	Ba/Sr	0.1/1.0	0.3	〃	0.05	〃
4	0.2	水溶液中合成法	Ba/Ca	1/0.5	0.15	〃	0.1	〃
	青色蛍光体 [Me _{1-x} MgSiO ₃ :Eu _x]				赤色蛍光体 [(Y _{1-x} O ₃ :Eu _x)]		緑色蛍光体 [(Ba _{1-x} Al _x O ₁₀ :Mn _x)]	
5	0.003	水溶液中合成法	Ca/Ba	1/0.5	0.01	水熱合成法	0.01	水熱合成法
6	0.1	水熱合成法	Ca/Sr/Ba	1/1/1	0.1	〃	0.02	〃
7	0.1	噴霧法	Sr	1.0	0.15	〃	0.05	〃
8	0.2	加水分解法	Ca	1.0	0.2	〃	0.1	〃
9	〃	〃	Sr/Ca	1/0.5	〃	〃	〃	〃
10*	0.1	固相反応法	Ba	1.0	0.15	〃	0.01	〃
11*	〃	固相反応	BaAl ₁₀ O ₁₇ :Eu	なし	〃	〃	〃	〃
12*	〃	〃	CaMgSi ₂ O ₅ :Eu	なし	〃	〃	〃	〃

* 試料番号10, 11, 12は比較例

サンプル1～4は、赤色蛍光体に $(Y, Gd)_{1-x}BO_3 : Eu_x$ 、緑色蛍光体に $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 、青色蛍光体に $[Me_{3(1-x)}MgSiO_3 : Eu_x]$ (Me は、C a, S r, B aの組み合わせ)を用いた組み合わせのものであり、蛍光体の製造方法および発光中心となるEu、Mnの置換比率、すなわちY, Me元素に対するEuの置換比率、およびZn元素に対するMnの置換比率及びMeの組み合わせを表4のように変化させたものである。

サンプル5～9は、赤色蛍光体に $(Y_{1-x}O_3 : Eu_x)$ 、緑色蛍光体に $(Ba_{1-x}A l_{x}O_{10} : Mn_x)$ 、青色蛍光体に $[(Me_{3(1-x)}MgSiO_3 : Eu_x]$ (Me は、C a, S r, B aの組み合わせ)を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、水熱合成方法、噴霧合成方法、加水分解方法で合成された前駆体を用いて作製した蛍光体である。また、発光中心の置換比率及びMeの組み合わせを表4のように変化させたものである。また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表4に

示す各蛍光体粒子を使用して上述した例で示すような混合比で蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

さらに、サンプル10、11、12は比較例で、赤色蛍光体に [(Y_{1-x})₂O₃: Eu]、緑色蛍光体に (Ba_{1-x}A_{1-x}O₁₉: Mn) をそれぞれ水熱合成法で作製し、
5 青色蛍光体は Ba₃MgSi₂O₈: Eu (サンプル10)、BaMgAl₁₀O₁₇: Eu (サンプル11)、CaMgSi₂O₈: Eu (サンプル12) を固相反応法で作製したもの用いた組み合わせのものであり、上記サンプル1~9と同様の条件で蛍光体層を作製したものである。

そのときの蛍光体インキの粘度 (25°C) について測定した結果、いずれも粘度が 1500~30000 CP の範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、表4に示すような組成、製造方法が各サンプルに使用されている。

次に、比較サンプル10、11、12の青色蛍光粒子には、従来から行われている焼結工程を用い、固相反応を行った蛍光体粒子をポールミルで粉碎した後、ふるいわけにより得られるものを用いた。赤色蛍光体には、サンプル9と同じ水熱合成方法で作製した粒径 2.0 μm の球状の Y₂O₃: Eu を使用し、膜厚は 2.0 μmとした。緑色蛍光体には、同じくサンプル9と同じ水熱合成方法で作製した粒子径 2.2 μm の不定形の Ba_{1-x}A_{1-x}O₁₉: Mn_x を使用し、膜厚は 2.0 μm とした。青色蛍光体には、従来例の焼結法で作製した Ba₃MgSi₂O₈: Eu (サンプル10)、BaMgAl₁₀O₁₇: Eu (サンプル11)、CaMgSi₂O₈: Eu (サンプル12) を H₂-N₂ ガス中において 1400°C、5 時間焼成した後、粉碎しふるいわけによって、得られる粒子径はそれぞれ 4.0 μm とした。

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表4に示す各蛍光体粒子を 25 使用して、蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

このように作製されたサンプル1~9および比較サンプル10、11、12について、評価実験1と同様に、背面パネル工程での蛍光体焼成（条件は 520°C、空気中）での各蛍光体の輝度劣化率、パネル封着工程（温度 450°C で加熱）での蛍光体の輝度劣化率、パネルの加速寿命時の輝度劣化率、アドレス放電時のア

ドレスミスの有無及び青色全面点燈時の輝度等を計測した。

これらの輝度および輝度劣化変化率についての結果を表5に示す。なお、実験においては、各色蛍光体層に均等に放電を行っており、白表示したときの色温度の調整するために赤、緑色のセルの輝度を抑えるという制御は行っていない。

5 【表5】

試料番号	背面パネル工程 蛍光体焼成520℃による 輝度劣化率(%)			パネル張り合わせ工程 封着時(450℃)における 蛍光体の輝度劣化率(%)			200V,100kHzの放電維持 パルス100時間印加後の パルスの輝度劣化率(%)			アドレス ミスの 有無	青色全面 点燈時の 輝度 Cd/cm ²
	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色		
1	-1.8	-1.6	-4.5	-3.0	-2.4	-12.8	-0.5	-5.0	-14.0	なし	83
2	-1.0	-1.4	-4.2	-1.0	-2.1	-13.1	-0.4	-4.4	-14.8	〃	85.7
3	-1.1	-1.8	-4.5	-1.1	-2.2	-13.0	-0.5	-4.3	-14.2	〃	88.2
4	-0.4	-1.3	-4.6	-0.9	-2.4	-12.8	-0.4	-4.2	-14.3	〃	88.4
5	-0.3	-1.5	-4.9	-0.3	-2.1	-13.1	-0.2	-4.3	-14.8	〃	89
6	-0.2	-1.2	-4.4	-0.2	-2.3	-12.8	-0.2	-4.1	-14.9	〃	91.7
7	-1.1	-1.4	-4.8	-1.0	-2.4	-12.6	-0.3	-4.3	-14.6	〃	91.2
8	-1.3	-1.3	-4.4	-1.5	-2.6	-12.9	-0.5	-4.8	-15.1	〃	88.8
9	-0.4	-1.5	-4.1	-1.2	-2.4	-12.9	-0.5	-4.4	-15.6	〃	92.7
10*	-3.6	-1.3	-4.2	-12.5	-2.3	-13.0	-10.5	-4.2	-14.4	あり	65
11*	-5.6	-1.5	-4.1	-21.8	-2.4	-13.2	-34.6	-4.1	-15.6	あり	46
12*	-4.6	-1.5	-4.1	-14.5	-2.4	-13.1	-11	-4.1	-15.5	あり	61

* 試料番号10, 11, 12は比較例

表5に示すように、比較サンプル10、11、12においては、従来の青色の蛍光体焼成時(520℃)の、輝度劣化変化率がそれぞれ-3.6%、-5.6%、-4.6%パネル封着工程(450℃)の輝度の劣化率がそれぞれ-12.5%、-10.5%、-12.2%で、放電維持パルス100時間印加後の輝度変化がそれぞれ-10.5%、-34.6%、-11%で、アドレス放電ミスあり、パネルの青色輝度がそれぞれ66.5、46、61cd/cm²の値を示した。

一方、青色蛍光体にMg_{1-x}Si_xO₈:Eu₂構造の蛍光体を使用したサン

ブル1～9については、青色全面点燈の輝度が軒並み $83\text{ cd}/\text{cm}^2$ を超える値を示した。また、青色蛍光体焼成時（520℃）の輝度劣化変化率は、-0.2～-1.8%、パネル封着工程時（450℃）の輝度変化率は-0.2～-3.0%で、放電維持パルス100時間印加後の輝度変化率が、-0.1～-0.5%で、アドレスミスもなかった。

すなわち、本発明品は、比較サンプル10, 11, 12に比べ、パネル輝度、各種工程の輝度劣化及びアドレス放電ミスについても優れた特性を示す。

これは、本発明による青色蛍光体粒子が、水溶液中合成法、水熱合成法、噴霧合成法、加水分解法を用いて合成した前駆体で作製した $\text{Me}_{z(1-x)}\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}_x$ （ただし Me は、 Ca , Sr , Ba 内のいずれか一種以上）の結晶構造を有する蛍光体であることにより、比較的小さな（0.1μm～3.0μm）略球状の蛍光体粒子が合成されるので、粒子の粉碎が不要となり酸素欠陥の発生が抑制されるうえ、蛍光体層における蛍光体粒子の充填度が向上し、発光に寄与する蛍光体粒子の表面が増加したためと考えられる。特に、 Ba 単独よりもその一部または全部を Ca , Sr で置換したパネルの方が輝度や各種特性が向上する。

つまり、この青色蛍光体粒子において酸素欠陥発生が抑制されることにより、酸素欠陥を起点とした結晶性の低下が進行しにくくなり、特に青色の色温度の劣化及び輝度劣化が抑制されるとともに、酸素欠陥に吸収される紫外線量が少なくなることから、発光中心の励起が行われやすくなるために従来に比べて輝度が向上すると考えられる。

（評価実験4）

上記評価実験3の蛍光体について、同じく紫外線により励起されることにより発光する蛍光灯に用いた蛍光灯サンプルを作製した。評価実験2と同様に、公知の蛍光灯において、ガラス管内壁に形成される蛍光体層として、上記表4に示すサンプル4の条件下で作製した各色の蛍光体を混合したものを塗布することによって得られる蛍光体層を用い、蛍光灯サンプル12を作製した。比較例として、従来の固相反応で反応するサンプル11（表4）の条件下で作製した各色蛍光体を混合したものを塗布した比較蛍光灯サンプル13も同様に作製した。

この評価実験4の蛍光灯サンプル12、および比較蛍光灯サンプル13に対し

て、100V、60Hzのパルス電圧を5000時間印加する前後における輝度を測定し、その輝度から輝度変化率（<〔印加後の輝度－印加前の輝度〕／印加前の輝度>×100）を算出した。その結果を表6に示す。

【表6】

試料番号	蛍光体	輝度(cd/m ²)	100V,60Hz, 5000時間後の輝度劣化
12	試料番号7の蛍光体	6885	-0.30%
13*	試料番号11の蛍光体	6600	-14.6%

* 試料番号13は比較例

5

この表6の結果から、水溶液中で球状の前駆体を作製し、次にこれを用いて噴霧合成法、水熱合成法、加水分解法等で作製したMe_{3(1-x)}MgSi_{1+x}O₈:Eu_x構造を有する青色蛍光体粒子を使用した蛍光灯サンプル12は、蛍光灯サンプル13と比較すると、輝度が約4%向上し、輝度変化率においては大幅に優れている

10 ことがわかる。

産業上の利用可能性

以上述べたように本発明によれば、水溶液中合成法、水熱合成法、噴霧合成法で作製されたMe_{1-x}MgSi_{1+x}O₈:Eu_x構造またはMe_{3(1-x)}MgSi_{1+x}O₈:Eu_x構造(Meは、Ca, Sr, Baの内のいずれか一種以上)を有する青色蛍光体粒子で蛍光体層を構成することによって、蛍光体層の紫外線を吸収する効率の向上を図り、プラズマディスプレイ装置やランプなどの照明装置の輝度、寿命及び信頼性を向上させることができる。

20

請求の範囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設されかつ当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層の中の青色蛍光体は、水溶液中合成法で合成された前駆体を用いて作製した $\text{MeMgSi}_1\text{O}_6:\text{Eu}$ または $\text{Me}_3\text{MgSi}_1\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし Me は、 Ca , Sr , Ba の内のいずれか一種以上)の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径を $8\text{ }\mu\text{m}$ 以内としたことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 5 2. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設されかつ当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層の中の青色蛍光体は、噴霧合成法で合成された前駆体を用いて作製した $\text{MeMgSi}_1\text{O}_6:\text{Eu}$ または $\text{Me}_3\text{MgSi}_1\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、 Me は Ca , Sr , Ba の内のいずれか一種以上)の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 、その膜厚を $3\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ としたことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 10 3. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設されかつ当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層の中の青色蛍光体は、水熱合成法で合成された $\text{MeMgSi}_1\text{O}_6:\text{Eu}$ または $\text{Me}_3\text{MgSi}_1\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、 Me は Ca , Sr , Ba の内のいずれか一種以上)の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 、その膜厚を $3\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ としたことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 15 4. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設されかつ当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層の中の青色蛍光体は、水溶液中合成法で合成された $\text{MeMgSi}_1\text{O}_6:\text{Eu}$ または $\text{Me}_3\text{MgSi}_1\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、 Me は Ca , Sr , Ba の内のいずれか一種以上)の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 、その膜厚を $3\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ としたことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 20 5. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設されかつ当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層の中の青色蛍光体は、水熱合成法で合成された $\text{MeMgSi}_1\text{O}_6:\text{Eu}$ または $\text{Me}_3\text{MgSi}_1\text{O}_8:\text{Eu}$ (ただし、 Me は Ca , Sr , Ba の内のいずれか一種以上)の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 、その膜厚を $3\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ としたことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 25 6. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設されかつ当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前

記蛍光体層の中の青色蛍光体は、加水分解法で合成された前駆体を用いて作製された $\text{MeMgSi}_1\text{O}_6:\text{Eu}$ または $\text{Me}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （ただし、MeはCa, Sr, Baの内のいずれか一種以上）の結晶構造を有する蛍光体で構成し、その平均粒径を0.1 μm～3.0 μm、その膜厚を3 μm～20 μmとしたことを

5 特徴とするプラズマディスプレイ装置。

5. 紫外線により励起されて可視光を発光する青色蛍光体であって、当該青色蛍光体が $\text{MeMgSi}_1\text{O}_6:\text{Eu}$ （ただし、MeはCa, Sr, Baの内のいずれか一種以上）からなる結晶構造を有するものであることを特徴とする蛍光体。

6. 蛍光体の平均粒径が0.1 μm～3.0 μmで最大粒径が8 μm以内であることを特徴とする請求項5に記載の蛍光体。

7. 原料と水性媒体を混合することにより混合液を作製する混合液作製工程と、当該混合液と塩基性水溶液とを混在させることにより水和物を形成する水和工程と、当該水和物と水とが混在された溶液に対して、水熱合成時の温度が100℃～300℃で圧力が0.2 MPa～10 MPaの状態で水熱合成反応を行う水熱合成工程とを有することを特徴とする請求項5に記載の蛍光体の製造方法。

8. 原料と水性媒体とを混合することにより混合液を作製する混合液作製工程と、当該混合液と塩基性水溶液とを超音波で振動容器に印加し、酸素あるいはオゾンをバーリングしながら混合することにより水和物を形成する前駆体形成工程と、当該水和物を乾燥後空気中で800℃～1250℃で焼成する工程と、還元雰囲気中で1000℃～1400℃で焼成する工程とを有することを特徴とする請求項5に記載の蛍光体の製造方法。

9. Ca, Ba, Sr, MgおよびEuの有機金属を水性媒体と混合する混合液作製工程と、当該混合液を超音波を印加し、酸素あるいはオゾンを当該溶液中にバーリングさせながら青色蛍光体の前駆体水和物を形成する水和工程と、当該水和物を乾燥空気中で800℃～1350℃で焼成する工程と、還元雰囲気中で1000℃～1400℃で焼成する工程とを有することを特徴とする請求項5に記載の蛍光体の製造方法。

FIG. 1

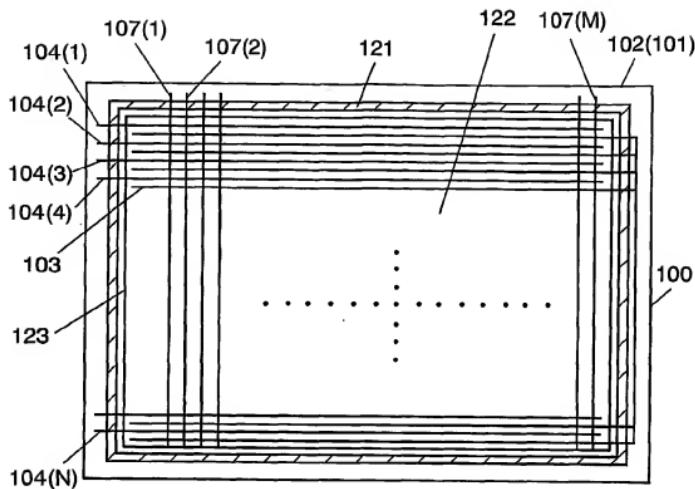


FIG. 2

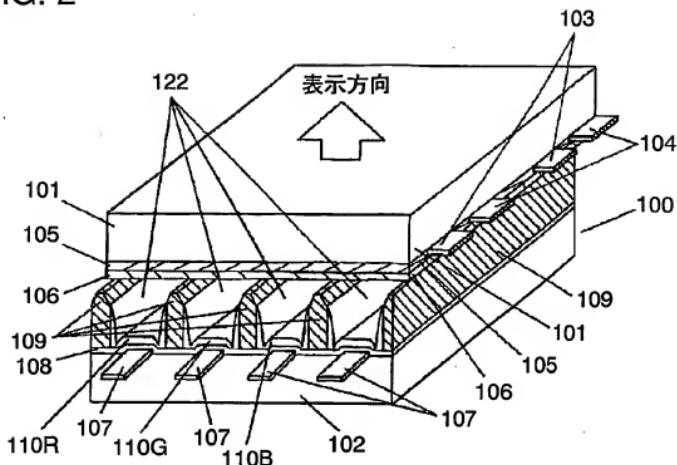
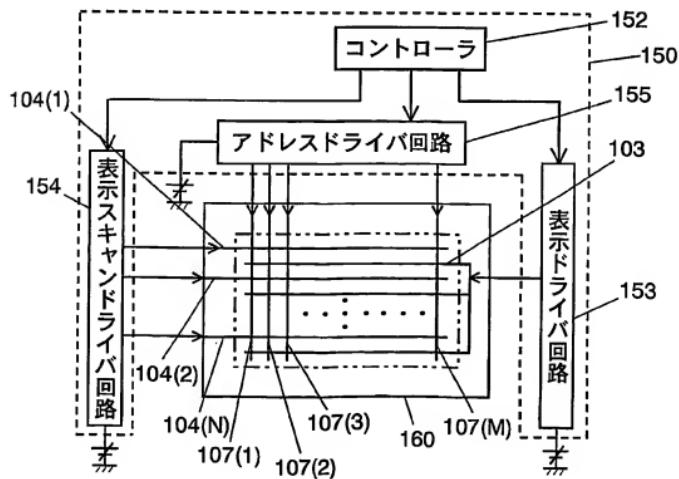
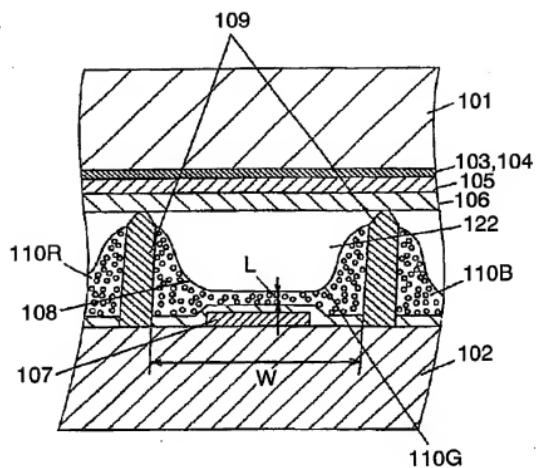


FIG. 3



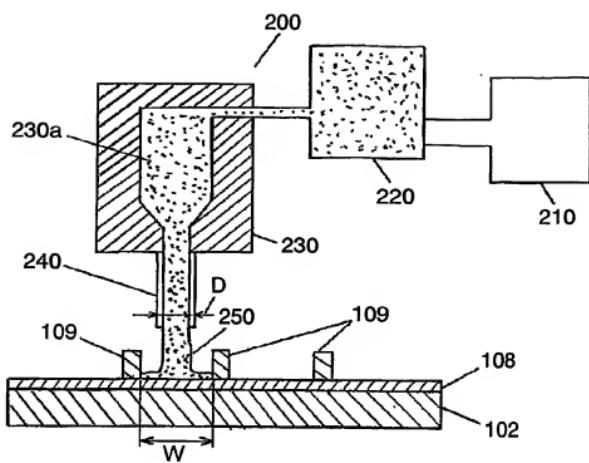
3/5

FIG. 4



4/5

FIG. 5



図面の参照符号の一覧表

- 100 PDP
101 前面ガラス基板
103 表示電極
104 表示スキャン電極
105 誘電体ガラス
106 MgO保護層
107 アドレス電極
108 誘電体ガラス層
109 隔壁
110R 融光体層（赤）
110G 融光体層（緑）
110B 融光体層（青）
122 放電空間

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP02/10990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01J11/02, C09K11/08, C09K11/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01J11/02, C09K11/08-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	JP 58-168683 A (Mitsubishi Electric Corp.), 05 October, 1983 (05.10.83), Claims; examples (Family: none)	1-4, 6-9 5
Y	JP 64-6087 A (Hitachi, Ltd.), 10 January, 1989 (10.01.89), Claims (Family: none)	1-4
Y	Edited by Phosphor Research Society, "Keikotai Handbook", published by Ohmsha, Ltd., 25 December, 1987 (25.12.87), pages 222 to 223	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 - "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier document but published on or after the international filing date
 - "U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- ⁷T latest document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- ⁷X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- ⁷Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- ⁷& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 04 December, 2002 (04.12.02)	Date of mailing of the international search report 17 December, 2002 (17.12.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP02/10990

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/29147 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 April, 2001 (26.04.01), Claims & JP 2001-187884 A	1,3,6-9
Y	JP 2000-129255 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0010], [0012] (Family: none)	1-3
Y	JP 11-293239 A (KRI International, Inc.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. Nos. [0002], [0010], [0022] (Family: none)	1,2,4
Y	JP 1-272689 A (Ube Industries, Ltd.), 31 October, 1989 (31.10.89), Claims; page 2, upper right column, lines 11 to 16 (Family: none)	1-4
Y	JP 9-291279 A (Noritake Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims; Par. Nos. [0012] to [0016] (Family: none)	1,3

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17. H01J11/02, C09K11/08, C09K11/59

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17. H01J11/02, C09K11/08-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 58-168683 A(三菱電機株式会社) 1983. 10. 05	1-4, 6-9
X	特許請求の範囲、実施例 (アミーなし)	5
Y	JP 64-6087 A(株式会社日立製作所) 1989. 01. 10 特許請求の範囲 (アミーなし)	1-4
Y	螢光体同学会編「螢光体ハンドブック」株式会社オーム社発行 1987. 12. 25 , p. 222-223	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張となる出願
- の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04. 12. 02	国際調査報告の発送日 17.12.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 藤原 浩子 4V 9155 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	WO 01/29147 A1(松下電器産業株式会社)2001. 04. 26 特許請求の範囲 & JP 2001-187884 A	1, 3, 6-9
Y	JP 2000-129255 A(三菱化学株式会社)2000. 05. 09 特許請求の範囲、段落0001, 0010, 0012 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 11-293239 A(株式会社関西新技術研究所)1999. 10. 26 特許請求の範囲、段落0002, 0010, 0022 (ファミリーなし)	1, 2, 4
Y	JP 1-272689 A(宇部興産株式会社)1989. 10. 31 特許請求の範囲、第2頁右上欄第11-16行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 9-291279 A(株式会社ノリケカンパニーリミテド)1997. 11. 11 特許請求の範囲、段落0012-0016 (ファミリーなし)	1, 3